

به نام خدا

## تجزیه کیفی عنصری

گزارش کار آزمایشگاه جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی

موضوع آزمایش: تجزیه عنصری (ذوب قلیایی توسط سدیم)

هدف از انجام آزمایش: جداسازی و شناسایی عناصر موجود در یک ترکیب آلی

تئوری آزمایش:

در شناسایی ترکیبات آلی شیمیدان کمتر به یک جسم خالص برخورد می کند بلکه اکثراً جسم با محصولات فرعی و مواد اولیه مخلوط است. گرچه با وجود روش های جدید تفکیک بخصوص روشهای کروماتوگرافی جدا کردن ترکیب خالص از گذشته آسانتر است با این حال نباید اهمیت روشهای کلاسیک را نادیده گرفت.

اساس کلی روشهای که اغلب برای جدا کردن مخلوط های آلی به کار می رود استفاده از قطبیتی است که در اجزای یک مخلوط وجود دارد یا در آن ایجاد می شود. این اختلاف تقریباً در تمام روشهای تفکیک از جمله تقطیر-تبلور مجدد-استخراج و کروماتوگرافی به کار می آید. بزرگترین قطبیتی که تفکیک را ساده تر می کند اختلافی است که در قطبیت نمکها و مواد آلی غیر قطبی وجود دارد. هر گاه یک یا چند جزاز یک مخلوط قابل تفکیک به نمکهای مربوط باشند به سهولت می توان آن اجزا را به کمک استخراج یا تقطیر به طور کامل از اجزای غیر قطبی جدا کرد.

جزیه کیفی آلی به روش کلاسیک:

این تجزیه شامل ۶ مرحله ی اساسی است که در زیر آورده شده است:

(۱) آزمایش مقدماتی خواص فیزیکی و شیمیایی

(۲) اندازه گیری ثابت های فیزیکی

(۳) تجزیه عنصری

(۴) آزمایشهای مربوط به حلالیت

(۵) آزمایشهای مربوط به گروه بندی (فعالیت عوامل مختلف غیر از واکنشهای اسیدو باز)

(۶) تهیه مشتق ها

این روش بسیار با ارزش است. با این روش معمولاً می توان یک ترکیب آلی شناخته شده را نسبت به یک ترکیب معدنی با اطمینان بیشتری تشخیص داد.

در ادامه به شرح مورد سوم (تجزیه عنصری) می پردازیم.

## تجزیه عنصری

عناصر متداول موجود در ترکیبات آلی کربن هیدروژن و اکسیژن می باشد گاهی عناصر دیگری نظیر نیتروژن- گوگرد-اکسیژن و هالوژن ها هم در آنها یافت می شوند.

برای اکسیژن آزمایش ساده ای وجود ندارد و عناصر دیگر با پیوند کوالانسی در اتصال هستند و بنابراین با آزمایش های یونی معمولی مستقیماً جواب نمی دهند. ولی اگر جسم آلی مجهول با سدیم مذاب ذوب شود در اکثر موارد طوری ترکیب می شود که N و S و X آن به یونهای CN و S و CNS تبدیل می شود پس از آنکه سدیم اضافی دقیقاً از بین برده شد محلول آبی را که محتوی این یونهاست به روش معمولی معدنی تجزیه می کنند. توضیح کامل تری در این مورد وجود دارد که در زیر به آن می پردازیم .

کربن، هیدروژن و اکسیژن

برای اثبات وجود کربن و هیدروژن نمونه را با پودر خشک مس (II) اکسید حرارت داده که منجر به ایجاد کربن دی اکسید و آب می شود . حضور کربن در نمونه با عبور دادن گاز های ایجاد شده از درون محلول با ریم یا کلسیم هیدروکسید مشخص نمی شود که در این صورت رسوب کربنات مربوطه حاصل می شود . هیدروژن را می توان با ایجاد قطره های آب متراکم شده روی قسمت بالایی لوله تشخیص داد . هیچ آزمایش کیفی برای اثبات وجود اکسیژن در ترکیبات آلی وجود ندارد برای تعیین اکسیژن باید تجزیه کمی صورت بگیرد . در این روش اگر اگر مجموع درصد تمام عناصر تشکیل دهنده ترکیب کمتر آن تا ۱۰۰ مربوط به در صد اکسیژن است.

نیتروژن گوگرد و هالوژن ها

شخیص کیفی این عناصر در ترکیبات آلی مشکل تر از آنها در ترکیبات معدنی است . زیرا اکثر ترکیبات آلی در حالت محلول در آب به مقدار قابل ملاحظه ای یونیزه نمی گردند. از آنجا که آزمایشهای تجزیه کیفی بر اساس واکنش های یونی می باشند آنها را نمی توان مستقیماً برای ترکیبات آلی به کار گرفت. به عنوان مثال سدیم کلرید یا سدیم برمید با محلول آبی نقره نیترات به مقدار قابل توجهی رسوب هالید های نقره را ایجاد می نمایند در حالیکه کربن تترا کلرید- برومو بنزن و اغلب هالیدهای آلی در هنگام واکنش با محلول آبی نقره نیترات رسوب هالید نقره را ایجاد نمی نمایند زیرا در آنها به میزان یون هالید در محلول تولید نمی شود.

در این حالت برای تشخیص کیفی لازم است که ابتدا عناصر نیتروژن-گوگرد-و هالوژن ها را به ترکیبات

یونیزه شونده تبدیل نمود. یکی از متداول ترین این روش ها جهت انجام این تبدیل ذوب کردن نمونه با فلز سدیم است که با انجام آن عناصر ذکر شده به ترکیبات سدیم سیانید-سدیم سولفید و سدیم هالید تبدیل می شوند. سپس آنیون های حاصل را می توان توسط آزمایش های معمول معدنی شناسایی نمود. واکنش ذوب با سدیم به صورت زیر می باشد:

در مواردی که سدیم به مقدار کافی به کار برده نشود و ماده مورد نظر دارای گوگرد و نیتروژن (هر دو) باشد گاهی تفکیک به خوبی صورت نمی گیرد و این دو عنصر به صورت ترکیب  $\text{NaSCN}$  ظاهر می گردند. برای شناسایی این ترکیب از کلرو فریک ۰.۱ درصد استفاده می شود.

تجزیه کیفی مواد آلی به روش ذوب قلیایی جهت تشخیص نیتروژن، گوگرد و هالوژنها برای تشخیص این عناصر در ترکیبات آلی ابتدا باید آنها را به ترکیبات معدنی یونیزه تبدیل کرد سپس شناسایی نمود. این تبدیل ممکن است به روشهای مختلف صورت گیرد ولی بهترین روش ذوب ترکیبات با فلز سدیم است. در این روش سیانید سدیم ( $\text{NaCN}$ )، سولفید سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) و هالید سدیم ( $\text{NaX}$ ) تشکیل میشود که به آسانی قابل تشخیص هستند.

معمولاً سدیم به مقدار اضافی به کار برده میشود. در غیر این صورت اگر گوگرد و نیتروژن هر دو وجود داشته باشند. احتمالاً تیوسیانات سدیم ( $\text{NaSCN}$ ) تشکیل میشود. در این صورت در تشخیص نیتروژن به جای آبی پروس رنگ قرمز مشاهده میشود زیرا بجای یون ( $\text{CN}^-$ )، یون ( $\text{SCN}^-$ ) خواهیم داشت. اما با سدیم اضافی تیوسیانات تشکیل شده تجزیه میشود و جواب درست به دست می آید. مخلوط حاصل آب اضافه کرده مخلوط قلیایی را صاف نموده و سپس به آن ( $\text{FeSO}_4$ ) اضافه کنید در این صورت فروسیانید سدیم تشکیل میشود.

وقتی محلولهای قلیایی نمکهای فروی بالا جوشانده میشود بر اثر اکسیژن هوا کمی یون فریک تشکیل میشود. (بر اثر سولفوریک اسید رقیق هیدروکسیدهای فرو و فریک تشکیل شده حل میشوند) فروسیانیدها با نمک فریک تشکیل فروسیانید فریک (آبی پروس) میدهند.

برای اسیدی کردن محیط نباید از ( $\text{HCl}$ ) استفاده کرد زیرا به علت تشکیل ( $\text{FeCl}_4^{3-}$ ) رنگ زرد در محیط ایجاد میشود و به جای آبی پروس رنگ سبز ظاهر میشود. به همین دلیل کلرید فریک نیز نباید اضافه شود. همانطوری که قبلاً ذکر شده است بر اثر اکسیداسیون به وسیله هوا در محیطهای قلیایی گرم به

مقدار کافی یونهای فریک تشکیل میشود بنابراین نیازی به افزایش یون فریک نیست، افزایش مقدار کمی محلول رقیق فلئورید پتاسیم ممکن است به تشکیل آبی پروس در محلول که به آسانی قابل صاف شدن است کمک نماید ( $Fe^{3+}$ ) با  $F^-$  تولید  $FeF_4^-$  میکند که پایدار است و باعث خارج شدن  $Fe^{3+}$  از محیط عمل میشود.

گوگرد به صورت یون سولفید را میتوان به وسیله استات سرب و استیک اسید و یا به وسیله پلمبیت سدیم (محلول قلیایی استات سرب) به صورت رسوب سولفید سرب (PbS) سیاه رنگ تشخیص داد.

برای تشخیص یونهای هالوژن (Cl, Br, I) از اثر محلول نیترات نقره در محیط اسید نیتریک استفاده میشود در این صورت هالید نقره به صورت رسوب حاصل میشود.

بخش عملی (ذوب قلیایی)

احتیاط: (به هنگام کار عینک محافظ فراموش نشود) در یک لوله آزمایش کاملاً خشک (حدود ۱۵۰ در ۱۲ میلیمتر غیر پیرکس) یک تکه سدیم کوچک تمیز به ابعاد تقریبی ۴ میلیمتر بیندازید (سدیم را به وسیله کاردک تمیز و خشک بردارید) و لوله را با گیره بگیرید و ته لوله را با شعله کوتاه به ملایمت حرارت دهید تا سدیم در داخل لوله ذوب شده و به صورت دود سفید در آید و بخارات تا ارتفاع حدود ۲ سانتی متر بالا رود، سپس لوله را از شعله دور کرده و به آن چند ذره جسم جامد (حدود ۲۰ میلی گرم) یا حدود سه قطره مایع مورد آزمایش (ترجیحاً طی چند نوبت) طوری اضافه کنید که مستقیماً در ته لوله و بر روی دود سفید سدیم ریخته شود (دقت کنید ممکن است انفجار کوچکی رخ دهد بنابراین این آزمایش را حتماً زیر هود و تحت نظر مربی آزمایشگاه انجام دهید) و بعد بتدریج لوله را تا سرخ شدن گرم کنید (احتیاط: موقع حرارت دادن، دهانه لوله را به طرف خود یا فرد دیگری نگیرید) سپس لوله داغ را داخل یک بشر کوچک حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر وارد کنید تا بشکند. مخلوط را تا جوش حرارت داده و سپس صاف کنید محلول صاف شده باید زلال و قلیایی باشد. در صورتیکه تیره باشد، احتمالاً تجزیه ناقص بوده و ذوب قلیایی باید دوباره تکرار شود.

روش دیگر استفاده از لوله آزمایش پیرکس است. در این روش مطابق بالا عمل کنید اما پس از ذوب قلیایی اجازه دهید لوله سرد شود و سپس ۳ الی ۴ میلی لیتر متانول به آن اضافه کنید تا سدیم اضافی را تجزیه کند سپس بر روی آن آب مقطر بریزید تا نصف لوله پر شود و برای چند دقیقه به ملایمت بجوشانید. سپس مخلوط را صاف نموده و بر روی محلول آزمایشات زیر را انجام دهید.

### شناسایی نیتروژن

حدود ۱ میلی لیتر محلول صاف شده را در یک لوله آزمایش ریخته و به آن کمی سولفات فرو اضافه کنید و محلول را به آرامی و همراه با تکان دادن تا نقطه جوش حرارت دهید و سپس بدون سرد نمودن محلول را با اسید سولفوریک رقیق اسیدی کنید (PH=۱۳) رسوب یا رنگ آبی پروس دلیل بر وجود نیتروژن است. افزودن ۱ میلی لیتر محلول ۵٪ فلئورید پتاسیم برای تشکیل آبی پروس مفید است.

### شناسایی گوگرد

الف) استفاده از استات سرب: در حدود ۱ میلی لیتر محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش ریخته و با استیک اسید اسیدی کنید. حال به محلول حاصل چند قطره استات سرب اضافه کنید. ایجاد رسوب سیاه رنگ سولفید سرب دلیل بر وجود گوگرد در ماده آلی است.

ب) استفاده از پلمبیت سدیم: ابتدا محلول پلمبیت سدیم را به این صورت تهیه کنید. به چند قطره محلول استات یا نترات سرب قطره قطره محلول سود ۱۰٪ اضافه کنید تا ابتدا رسوب سفید تشکیل شده سپس در زیادی سود حل شود و محلول زلالی به دست آید. در حدود ۱ میلی لیتر محلول زیر صافی را در یک لوله آزمایش ریخته و حدود یک میلی لیتر محلول پلمبیت سدیم به آن اضافه کنید. تشکیل رسوب سیاه رنگ PbS نشانه وجود گوگرد در جسم مورد آزمایش است.

### شناسایی هالوژنها

#### آزمایش نترات نقره

اگر در ساختمان ماده آلی نیتروژن یا گوگرد حضور داشته باشد با افزایش نترات نقره به محلول اسیدی تهیه شده از ذوب قلیایی علاوه بر هالید نقره، رسوب سفید AgCN یا رسوب Ag<sub>2</sub>S نیز تشکیل میشود که مزاحم عمل تشخیص هالوژنها هستند بنابراین قبل از رسوب دادن AgX باید گوگرد و نیتروژن را از محیط عمل خارج سازید، بدین طریق که به آن اسید نیتریک غلیظ افزوده و محلول حاصل را بجوشانید تا بر اثر تبخیر حجم آن به نصف تقلیل داده شود، سپس آنرا سرد کرده و با حجم مساوی آب مقطر رقیق کنید. سپس بر روی آن آزمایشات زیر را انجام دهید، اگر گوگرد و ازت وجود نداشته باشد نیازی به عمل فوق نیست.

وسایل آزمایش:

لوله پیرکس- چراغ بونزن- عینک- سدیم- گیره چوبی- اتانول- کاغذ صافی- سولفات فرو- اسید سولفوریک- بشر- لوله آزمایش- اسید استیک- استات سرب- اسید نیتریک- نیترات نقره

روش کار:

در يك لوله آزمایش پیرکس کاملاً تمیز و خشك يك تکه کوچک سدیم (حدود ۵ میلی متر یا به اندازه دانه عدس) بیندازید لوله را با گیره چوبی بگیرید و با استفاده از عینک ایمنی انتهای لوله را روی شعله چراغ گاز گرم کنید تا بخارات سفید از آن متصاعد شود. لوله را از شعله دور کنید و حدود ۲۰ میلی گرم از ترکیب آلی را، درون لوله آزمایش، دقیقاً بر روی سدیم بریزید و آن را به مدت دو دقیقه گرم کنید. سپس لوله را از شعله دور کنید و ۲ میلی لیتر اتانول به آن اضافه کنید زمانی که حباب ها تمام شد مایع را به وسیله کاغذ صافی صاف می کنیم. محلول صاف شده را به سه قسمت تقسیم می کنیم.

برای شناسایی N به بشر حاوی ماده مورد نظر کمی سولفات فرو اضافه کرده و حرارت می دهیم تا به جوش آید بشر را از روی حرارت برداشته و زیر هواکش چند قطره اسید سولفوریک می افزائیم ماده تغییری نمیکنند در نتیجه N ندارد.

برای شناسایی S مقدار اسید استیک را به محلول صاف شده داخل لوله می افزائیم تا اسیدی شود. سپس چند قطره استات سرب به آن اضافه می کنیم رسوب در لوله مشاهده نمی شود در نتیجه S نداریم.

شناسایی هالوژن به لوله حاوی ماده مورد نظر اسید نیتریک اضافه کرده تا کاملاً اسیدی شود سپس چند قطره نیترات نقره اضافه می کنیم رسوب سفید [Cl در مایع ایجاد می شود.

بحث و نتیجه گیری:

می توان از طریق جوشاندن مایع مورد نظر در یک مایع دیگر با نقطه جوش بالا دمای جوش آن را اندازه گیری و محاسبه کرد.